

19.01.2000

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

## KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020000018196 A  
(43)Date of publication of application: 06.04.2000

(21)Application number: 1020000002505

(71)Applicant: OH, SEONG GEUN

(22)Date of filing: 19.01.2000

(72)Inventor: OH, SEONG GEUN

(51)Int. Cl. B22F 9 /16

(54) MANUFACTURING METHOD OF FINE COMPLEX METAL PARTICLE WITHIN SURFACTANT AQUEOUS SOLUTION.

(57) Abstract:

PURPOSE: A manufacturing method of a fine complex metal particle within a surfactant aqueous solution is provided to prevent the fine complex particles from converting to a metal acid material.

CONSTITUTION: A manufacturing method of a fine complex metal particle within a surface active agent aqueous solution includes the steps of: manufacturing a solution 1 by adding up a metal ion deoxidizing agent such as an organic material contained with Hydrazine,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ , an ethylene oxide group in the surface active agent aqueous solution; manufacturing a solution 2 by dissolving  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{AgNO}_3$  salt in case of silver/steel complex particle or  $\text{HAuCl}_4/\text{AgNO}_3/\text{CuSO}_4$  salt in case of gold/silver/copper complex particle in water; deoxidizing a mixed metal ion and converting to a complex metal atom by slowly adding the solution 2 while agitating the solution 1; adding up a proper amount of the surface active agent in an aqueous solution formed with a particle.

COPYRIGHT 2000 KIPO

## Legal Status

Date of request for an examination (20000119)

Notification date of refusal decision (20020830)

Final disposal of an application (rejection)

Date of final disposal of an application (20020830)

Patent registration number ( )

Date of registration ( )

Number of opposition against the grant of a patent ( )

Date of opposition against the grant of a patent ( )

Number of trial against decision to refuse ( )

Date of requesting trial against decision to refuse ( )

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl.<sup>8</sup>  
B22F 9/16(조기공개)(11) 공개번호 특 2000-0018196  
(43) 공개일자 2000년 04월 06일(21) 출원번호 10-2000-0002505  
(22) 출원일자 2000년 01월 19일(71) 출원인 오성근  
서울특별시 서초구 방배3동 996-1 강림그린빌라 다-201  
(72) 발명자 오성근  
서울특별시 서초구 방배3동 996-1 강림그린빌라 다-201

심사장구 : 있음

## (54) 계면활성제 수용액 내에서 미세 복합금속 입자의 제조방법

## 요약

본 발명은 미세 복합금속 입자 제조시 입자가 형성되는 용액에 계면활성제를 첨가하여 복합금속 입자 핵의 표면에 흡착시킴으로써 입자의 성장을 막아 입자의 직경이 300 나노미터(nm) 이하이고 크기분포가 균일한 미세 복합금속입자를 제조하는 방법에 관한 것이다. 이와 아울러 두 가지 이상의 성분으로 구성된 복합금속 입자 활용시 금속입자의 산화를 방지하기 위하여 산화방지제를 함께 이용함으로써 미세 복합금속 입자들이 금속산화물로 전환되는 것을 방지하는 기술에 관한 것이다.

## 색인어

계면활성제, 미세 복합입자, 금속

## 영세서

## 발명의 상세한 설명

## 발명의 목적

## 발명이 속하는 기술 및 그 분야 종래기술

입자의 활용기술에서 입자의 크기가 미세단위 (300 nm 이하)로 작게 되면 입자의 물성 및 성능이 입자 크기가  $\mu\text{m}$  이상인 경우와는 매우 다르게 된다. 이는 입자의 표면 대 질량의 비율이 증가되어 단위 질량당 표면적이 증가되어 입자의 성능이 향상되고 입자의 용점이 감소되는 등 물성이 변화되며 입자의 색상까지 크기에 따라 변화되는 등 큰 입자의 경우와는 다른 성질을 나타낸다.

또한 입자의 활용기술에서 입자를 작게 하는 것만큼 형성되는 입자의 크기를 균일하게 하는 것도 매우 중요하다. 입자의 크기가 불균일하면 각각의 입자마다 성능 및 물성이 다르므로 첨단분야에의 응용에 제한을 받게 된다. 일례로 입자형태의 소재는 촉매, 센서, 정보기록 매체 (자성체), 연마제 (Chemical Mechanical Polishing 포함), 항균 및 살균 입자, 의약품, 전자파 차단목적, Display 분야 (형광체) 등 넓은 분야에 이용됨으로 입자의 크기를 작고 균일하게 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

한편 미세 입자들의 특성을 향상시키기 위하여 한 성분으로 구성된 미세입자보다는 두 가지 이상의 성분으로 구성된 복합 미세입자를 제조하여 이용한다.

본 발명에서는 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 아연(Zn), 철(Fe)과 같은 금속 성분 중에서 두 가지 성분 이상으로 구성된 미세크기(300 nm 이하)의 복합금속 입자를 계면활성제의 고체 표면흡착 성질을 이용하여 수용액 내에서 경제적인 공정으로 제조하는 방법에 관한 것이다. 이 때 계면활성제가 복합금속 이온들이 환원되어 복합금속입자 형성을 때 입자의 크기와 크기분포를 조절하는 역할을 하게 된다. 계면활성제 분자는 계면에 흡착하고자하는 고유의 성질 때문에 복합금속 입자가 형성되는 용액 내에서 복합금속 입자 핵의 표면에 흡착하여 핵끼리의 융합을 막아주며 환원된 금속원자들이 핵 표면으로 결합되는 것을 지연 또는 막아 크기 분포가 균일한 미세 복합금속 입자가 제조되도록 하는 역할을 한다.

그리고 이 방법으로 제조된 미세 복합금속 입자들은 공기 또는 수분과 장시간 접촉하면 산소와 반응하여 산화물로 전환되어 입자의 성능이 떨어지나 금속입자의 산화를 방지할 목적으로 미세 복합금속 입자들을 항산화제와 함께 이용하는 방법도 본 발명의 일부이다.

본 발명에서는 미세 복합금속 입자를 계면활성제 수용액 내에서 제조함으로써 계면활성제의 종류와 농도에 따라 형성되는 입자 크기 분포가 300 nm 이하에서 균일하게 하여 이들 입자를 항균, 살균, 연마, 대전방지, 촉매, 전자파 차단, 전기/전자재료, 감광 목적으로 다른 물질과 혼합 또는 단독으로 사용시 효과를 극대화하고 공기 또는 수분과의 접촉으로 금속입자가 산화물로 변화되어 성능이 저하되는 것을 막아주는 것을 목적으로 한다.

본 발명이 속하는 기술분야는 미세 복합금속 입자 제조 및 활용분야로서 종래 미세 복합금속 입자를 제조하는 방법에는 기계적으로 여러 종류의 미세 입자들을 혼합하여 grinding 하는 방법, 공침법, 분무법, 졸-겔법, 전기 분해법, 역상 마이크로에멀전 이용법 등 다양한 종류가 존재하나 이러한 제조방법은 형성되는 입자의 크기를 제어하기 힘들거나 미세 복합금속 입자 제조시 경비가 많이 필요한 문제점이 있다. 일례로 공침법은 본 발명과 비슷하나 계면활성제가 없는 수용액 상에서 입자를 제조함으로써 입자의 크기, 모양, 크기 분포의 제어가 불가능하나 현재 많이 이용되고 있는 금속입자 제조기술이다. 전기분해법과 졸-겔법은 제조경비가 비싸고 대량생산이 어려우며, 역상 마이크로에멀전법은 입자의 크기, 모양, 크기분포의 제어가 쉬우나 제조공정이 매우 복잡하여 실용화되지 못하고 있다.

### 발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자하는 기술적 과제는 다음의 3가지이다.

#### ①경제적인 미세 복합금속 입자의 제조

크기 분포가 균일한 미세 복합금속 입자를 경제적이고 간단한 공정으로 대량 생산 하는 것을 이루고자한다. 기존의 미세 복합금속 입자 제조기술은 대량생산과 원가면에서 매우 불리하나, 본 발명은 미세 복합금속 입자 제조공정이 간단하고 형성되는 입자의 크기, 계면활성제의 종류, 농도, 작업온도, 수용액의 조건 (pH)등의 간단한 변화로 쉽게 조절한다.

#### ②효과적인 미세 복합금속 입자의 활용

위의 방법으로 제조된 미세 복합금속 입자들을 고분자 막이나 다른 매개체내에 분산시켜 항균 및 살균목적, 연마제, 의약품, 대전방지성 필름 또는 포장재, 전자파차단 필름과 고분자 필름 위에 부착시켜 감광 목적으로 이용시 입자의 성능이 극대화시킨다.

#### ③미세 금속입자의 성능 지속화

제조된 미세 복합금속 입자를 고분자 필름에 분산시켜 여러 목적으로 이용시 산소와 접촉하여 산화물로 변화되어 성능이 시간에 따라 감소되나 여기에 이들의 산화를 막아주는 항산화제를 첨가함으로써 입자의 성능을 장기간 지속시킨다.

### 발명의 구성 및 작용

수용성의 Ag 염, Cu 염, Au 염, Fe 염, Pt 염, Pd 염, Zn 염 중 두 가지 이상의 염을 혼합하여 제조하고자하는 미세 금속 입자들의 이온들을 낼 수 있는 염들을 수용액에 용해시킨다. 다른 수용액에는 hydrazine, NaBH

<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, 옥소화합물, 기타 환원제중에서 한 종류 또는 2종 이상의 물질과 계면활성제를 수용액에 용해시킨 다음 여기에 두 가지 이상의 염이 용해된 용액을 저어주면서 서서히 첨가하면 계면활성제의 종류와 농도에 따라 크기 및 크기분포가 다른 미세 복합금속 입자가 제조된다. 여기서 첨가할 수 있는 계면활성제는 비이온성, 음이온성, 양이온성, 양쪽성의 탄화수소계, 실리콘계, 플루로카본계 등 모든 종류의 계면활성제가 사용된다.

일례로 위의 기술로 미세 은(Ag)/구리(Cu)의 복합 금속입자 제조방법중 한 가지를 예로 들면 다음과 같다. 1.5 그램(g)의 폴리옥시에틸렌(20몰) 솔비탄모노라우레이트(Tween 20)와 0.07 그램의 hydrazine이 용해된 물 100 그램을 교반 시키면서 0.02 그램의 AgNO<sub>3</sub>와 0.02 그램의 CuSO<sub>4</sub>

가 함께 용해된 수용액 5 그램을 서서히 첨가하면 평균직경 50 nm 크기의 미세 은/구리의 복합금속 입자가 제조된다.

이렇게 제조된 입자는 크기분포가 균일하고 미세함으로 고분자 막 또는 다른 매개체내에 분산시켜 항균 및 살균, 대전방지, 전자파 차단, 감광, 촉매 목적으로 이용시 효과가 극대화되고 이들과 항산화제를 동시에 이용하면 미세 복합금속 입자의 성능을 장시간 유지시킨다.

### 발명의 효과

본 발명의 효과로는

- 입자의 구성이 두 가지 이상의 성분으로 구성되어 있으므로 한 입자가 두 가지 이상의 금속 성분의 복합특성을 갖고
- 다양한 미세 복합금속 입자를 경제적이고 간단한 제조공정으로 대량생산이 용이하고
- 형성되는 입자의 크기가 미세하며 (300 nm 이하) 크기분포가 균일하여 입자의 성능이 우수하고
- 입자의 크기가 적으므로 고분자 필름에 분산시 필름의 외형이 투명 또는 반투명 상태를 유지하고

-복합금속 입자의 산화방지를 위하여 항산화제와 함께 이용함으로써 미세 복합금속 입자의 성능을 장시간 유지할 수 있다.

#### (57)장구의 범위

##### 청구항1

계면활성제를 이용하여 복합금속 입자를 제조함에 있어서 Hydrazine,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ , 에틸렌옥사이드(ethylene oxide) 그룹이 함유된 유기물 등 금속이온 환원제를 계면활성제 수용액에 첨가하여 용액을 제조하는 단계, 제조하고자 하는 복합금속 입자의 이온들을 낼 수 있는 수용성 혼합염 즉 은/구리 복합 입자의 경우  $\text{AgNO}_3$  또는  $\text{Ag}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)$ 와  $\text{CuSO}_4$ 를, 금/은 복합 금속입자의 경우  $\text{AgNO}_3$ 와  $\text{HAuCl}_4$ 와 같은 염들을, 은/철 복합 입자의 경우  $\text{FeCl}_3$ 와  $\text{AgNO}_3$ 의 염들 또는 금/은/구리 복합 입자의 경우  $\text{HAuCl}_4/\text{AgNO}_3/\text{CuSO}_4$ 의 염들을 물에 용해시켜 용액 II를 제조하는 단계, 용액 I을 교반하면서 용액 II를 서서히 첨가하면 혼합금속 이온이 환원되어 복합금속 원자로 전환시키는 단계, 그리고 적정량의 계면활성제를 입자가 형성되는 수용액에 첨가하는 단계를 특징으로 하는 미세 복합금속 입자 제조방법.

##### 청구항2

제1항에 있어서, 입자의 크기 및 분포 제어를 함께 있어서 사용되는 복합금속 입자는 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 철(Fe), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 아연(Zn)중에서 두 가지 이상으로 구성된 것이며 계면활성제는 비이온성, 양이온성, 음이온성, 양쪽성의 탄화수소계, 실리콘계, 플루오르카본계 등을 사용하고 추가로 공기 또는 수분과 접촉하여 산화물로 전환되어 성능이 저하되는 것을 방지하기 위하여 Butylhydroxy toluene, 비타민 E, 유도체와 같은 항산화제를 사용함을 특징으로 하는 미세 복합금속 입자 활용방법.

##### 청구항3

청구항 1의 방법으로 제조된 미세 금속입자들을 polymethylmethacrylate, polyester, polyethylene, polypropylene, polyurethane, polyvinylchloride, polyacrylate, 아크릴로니트릴-부타디엔-스타일렌 등의 고분자 막에 분산시켜서 필름을 제조함에 사용됨을 특징으로 하는 방법.

##### 청구항4

청구항 1의 방법으로 제조된 미세 복합금속 입자를 단독 또는 2종 이상의 복합금속 입자의 혼합물을 항균 및 살균, 의약품용, 연마제(Chemical Mechanical Polishing 포함), 대전방지, 전자파 차단, 전기/전자 재료, 감광, 촉매 등의 목적으로 이용함을 특징으로 하는 방법.